

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. КЛЕСМЕНТ

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОГРАММИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ К УНИВЕРСАЛЬНОМУ ХРОМАТОГРАФУ УХ

I. KLESMENT. TEMPERATUURI PROGRAMMERMISSEADE UNIVERSAALSELE KROMATO-
GRAAFILE YX

I. KLESMENT. GERÄT ZUR TEMPERATURPROGRAMMIERUNG FÜR DEN UNIVERSELLEN
CHROMATOGRAPH YX

При изотермическом газохроматографическом разделении смеси, компоненты которой имеют весьма различные температуры кипения, не получают хороших результатов. Компоненты, кипящие при низких температурах, покидают хроматограф неразделенными, а при высоких — образуют низкие пики, непригодные для количественного расчета. Эти недостатки можно устранить непрерывным повышением температуры колонки в течение анализа. Тогда компоненты выходят из колонки при температуре, оптимальной для разделения каждого из них. Аппараты, температуру колонок которых можно поднимать по предварительно выбранной программе, имеют некоторые конструктивные особенности: отдельное изотермическое термостатирование детекторов, низкую теплоемкость термостата колонок, возможность быстрого охлаждения колонки до начальной температуры. В СССР выпу-

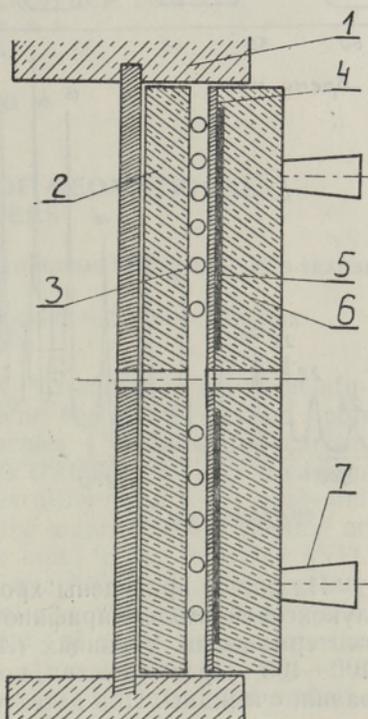


Рис. 1. Устройство для программирования температуры к хроматографу УХ:

1 — газовый хроматограф; 2 — коробка, заполненная стекловатой для изоляции колонки от нагревателя газового хроматографа; 3 — спиралеобразная газохроматографическая колонка; 4 — алюминиевая пластинка; 5 — нагревательный элемент электрического утюга; 6 — стекловата для внешней изоляции нагревательных элементов; 7 — рукоятки для снятия программирующего устройства.

скаются газовые хроматографы с программирующим устройством: ХТ-2МУ, ХТ-63-П, ЛХМ-5 и ЛХМ-7А. Эти аппараты имеют несколько детекторов и дополнительные приспособления, которые удорожают их стоимость.

В нашей лаборатории продолжительное время используется программирующее устройство для хроматографа УХ-1. Конструкция его приведена на рис. 1. Колонка изолирована от аппарата подушкой, заполненной стекловатой. В качестве нагревательных элементов в устройстве используются два параллельно соединенных нагревательных элемента электрического угля (700 вт каждый), укрепленных на алюминиевой плитке. Устройство натягивают на колонку с помощью винта и гайки вместо находящейся здесь обычно крышки аппарата УХ. Непосредственный контакт нагревательной плитки и колонки обеспечивает хорошую теплопередачу, лучшую, чем при использовании воздушного термостата [1]. Термометр для измерения температуры колонки (ртутный или другого типа) вставляется в медную трубку и укрепляется на колонке. В такую же трубку вставляется датчик (термометр сопротивления) самодельного

регулятора, когда температура программируется автоматически. Температуру поднимали также вручную, с помощью лабораторного трансформатора. Устройство обеспечивало скорость подъема температуры более $10^\circ/\text{мин}$. Для охлаждения колонки снимали нагреватель, колонку охлаждали настольным вентилятором и нагревательную плитку накрывали мокрым полотенцем. Операция охлаждения продолжалась 5—10 мин.

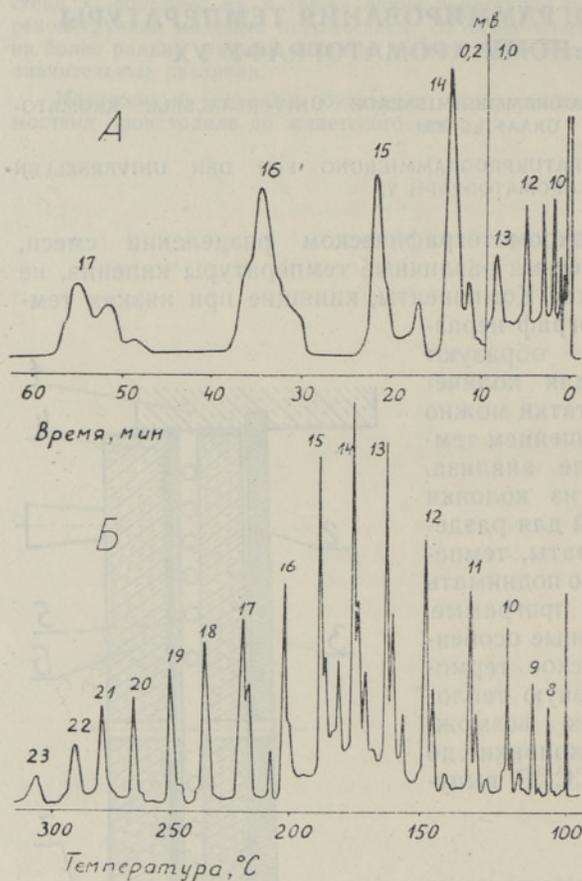


Рис. 2. Хроматограммы парафинов—олефинов, выделенных из смолы полукоксования горючего сланца:

А — изотермическая хроматограмма при 200°C , расход водорода 60 мл/мин; Б — хроматограмма с программированием температуры; расход водорода в начале хроматографирования 85 мл/мин, в конце — 46 мл/мин, температура детекторного блока 200°C . Колонка длиной 3 м, заполненная 15% апиезона L₁ на хромосорбе W. Номера пиков означают количество углеродных атомов в n-парафинах, соответствующих пикам.

На рис. 2 приведены хроматограммы выделенных из суммарной полукоксовой смолы парафинов и олефинов с программированием (Б) и в изотермических условиях (А). Компоненты смеси кипят в пределах $100\text{--}400^\circ\text{C}$. Преимущества, получаемые при использовании программирования, очевидны. При детектировании компонентов по теплопроводности

в данных условиях нельзя добиться вполне стабильной нулевой линии. С повышением температуры скорость газа уменьшается (это надо учитывать и при количественных расчетах [2]), что также влияет на работу катарометра. Можно надеяться, что при работе с пламенно-ионизационным детектором этот недостаток будет устранен.

При анализе высококипящих соединений очень важное значение имеет стабильность неподвижной фазы. В наших опытах выяснилось, что улетучивание фаз начинается при следующих температурах: полиэтиленгликоль 4000 при 225°; полиэтиленгликоль 20 М при 240°; полипропиленгликольадипинат при 250°; апиэзон L при 320°.

Описанное приспособление для программирования можно изготовить в любой механической мастерской. Его конструкция позволяет быстро переходить с программирования на изотермическую работу и при обоих режимах использовать одинаковые хроматографические колонки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leibnitz E., Struppe H. G., Handbuch der Gaschromatographie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1966, S. 483.
2. Harris W. E., Haggood H. W., Programmed temperature gas chromatography, John Wiley and Sons, New-York, 1966, p. 209.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/III 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

E. LIPPMAA, T. PEHK

CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF GEOMETRICAL (CIS-TRANS) ISOMERS

E. LIPPMAA, T. PEHK. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED GEOMEETRILISTES (CIS-TRANS)
ISOMEERIDES

Э. ЛИППМАА, Т. ПЕХК. ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 В ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ
(ЦИС-ТРАНС) ИЗОМЕРАХ

Savitsky and Namikawa have shown that C¹³ chemical shifts of unsaturated carbon atoms in 1,2-disubstituted ethylene derivatives depend upon the geometrical configuration of these molecules [1]. Saturated carbon atoms appear to be even more susceptible. The chemical shifts of α -carbon atoms in all cis-trans pairs of normal alkenes differ by 5.7 ± 1 ppm and this difference depends neither on the type of the α -carbon atom (methyl or methylene) nor on the position of the double bond in the molecule [2, 3]. This chemical shift, as compared with the chemical shift of corresponding carbon atoms in alkanes, is always diamagnetic in cis-isomers and paramagnetic in trans-isomers. Since the influence of polar groups on the carbon chemical shifts in aliphatic chains is also very regular [4], it is possible to predict these shifts with fair accuracy. The predicted and ex-

Table 1. C^{13} chemical shifts δ_{CS_2} of oleic and elaidic acids, in ppm from external carbon disulfide

Compound		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄₋₇	C ₈	C _{9,10}	C ₁₁	C ₁₂₋₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈
Oleic acid (cis)	Exptl.	13.0	158.6	168.1	163.1	165.3	63.0	165.3	163.1	160.7	170.0	178.5
	Calcd.	12.5	159	168	163.5	166	63.5	166	163.5	161.5	170.5	179.5
	Δ	0.5	-0.4	0.1	-0.4	-0.7	-0.5	-0.7	-0.4	-0.8	-0.5	-1.0
Elaidic acid (trans)	Exptl.	12.9	160.6	168.7	163.6	161.1	63.3	161.1	163.6	161.1	170.4	179.2
	Calcd.	12.5	159	168	163.5	160.5	63.0	160.5	163.5	161.5	170.5	179.5
	Δ	0.4	1.6	0.7	0.1	0.6	0.3	0.6	0.1	-0.4	-0.1	-0.3
2-Hexenoic acid	Exptl.	C ₁ 21.3	C ₂ 72.8	C ₃ 41.9	C ₄ 159.2	C ₅ 172.3	C ₆ 180.1					

perimental chemical shifts of C^{13} in 9-cis octadecenoic (oleic) acid and 9-trans octadecenoic (elaidic) acid are given in Table 1. The good fit between experimental and calculated values shows that C^{13} spectroscopy is a useful new tool for the study of geometrical isomerism about double bonds. Even conjugated substituents do not invalidate the results, the chemical shift of C_4 showing a particular unlabeled sample of 2-hexenoic acid (Th. Schuchardt, München) to be the more common trans isomer. The proton spectra of oleic and elaidic acids are also slightly different [5], but hopelessly complicated; the very small difference between the chemical shifts of α -methylene protons (0.08 ppm) is of little value, since proton shifts are quite susceptible to magnetic and solvent effects and the correlation with geometrical isomerism [16] is only partial, with many exceptions.

As it was pointed out by us [6], the nonbonded 1,4-interactions, well known in conformation studies with the use of other methods [18], have an important role in C^{13} spectra of alicyclic compounds and some substituted alkanes [4]. To get more data about this interaction, we investigated the C^{13} spectra of some disubstituted cyclohexanes and the isomers of decalin. The proton spectra of these compounds are rather featureless [7, 8, 11-15], and only some mean values for the chemical shifts of the ring protons can be measured. The dependence of proton screening upon orientation (axial or equatorial) complicates the problem still further. The total widths of methylene multiplets have been used for the determination of cis and trans isomers [8]. For detailed investigations of the proton spectra of these compounds much more sophisticated methods have to be used, among them preparation of various deuterated derivatives and the use of homonuclear double resonance [9, 10].

Among the cis-dimethylcyclohexanes the 1,2- and 1,4-isomers have e, a- (equatorial, axial) and 1,3-isomer e, e-conformation [18], while the reverse is true for the trans isomers. Differences of stabilities of the particular cis and trans isomers are semiquantitatively explained by nonbonded gauche interactions, the trans 1,2- or 1,4- and cis 1,3-isomers, where this sort of intramolecular interaction is less prevalent or absent, being the more stable ones. The thermodynamically less stable isomers provide many possibilities for the nonbonded 1,4-interaction and all carbon atoms in these compounds show diamagnetic shifts relative to the shifts of corresponding atoms in the more stable isomers. The experimental results show that all four atoms involved in the 1,4-gauche interaction are perturbed. The chemical shifts of unperturbed carbon atoms (all atoms of cis 1,3- and trans 1,4- isomers and C_{3-6} of trans 1,2- dimethylcyclohexane) are additive and can be calculated with excellent accuracy from the chemical shifts of cyclohexane and methyl cyclohexane [6].

All carbon chemical shifts were measured from absorption spectra, using frequency sweep and total decoupling of all hydrogen nuclei of the molecule [19]. This technique provides a high signal to noise ratio, is no more difficult to apply than monoresonance and allows to use frequency counters for exact and direct measurement of chemical shifts. The use of frequency sweep and a very strong perturbing field are the main differences between our technique and the method of Grant and Paul [17]. The spectral resolution and accuracy were both about 0.4 ppm. All data about disubstituted cyclohexanes are given in Table 2.

The nonbonded 1,4-interaction is clearly active in cyclohexanediols as well, leading to diamagnetic shifts in cis isomers. It is interesting to note that if one uses the arithmetic mean between chemical shifts of axial and equatorial protons, then the protons in the trans isomer are the more shielded ones [9].

Table 2. C^{13} chemical shifts δ_{CS_2} in ppm of disubstituted cyclohexanes

Compound	Carbon atoms of the ring						Side chain CH_3
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	
1,2-cis Dimethylcyclohexane	158.7	158.7	161.5	169.3	169.3	161.5	177.0
1,2-trans Dimethylcyclohexane	153.5	153.5	157.2	166.1	166.1	157.2	172.6
1,3-cis Dimethylcyclohexane	159.6	147.9	159.6	157.5	166.3	157.5	169.7
1,3-trans Dimethylcyclohexane	165.7	151.5	165.7	159.0	171.6	159.0	172.1
1,4-cis Dimethylcyclohexane	162.1	161.4	161.4	162.1	161.4	161.4	172.2
1,4-trans Dimethylcyclohexane	159.5	156.6	156.6	159.5	156.6	156.6	169.5
1,2-cis Dihydroxy cyclohexane	122.9	122.9	164.0	172.0	172.0	164.0	—
1,2-trans Dihydroxy cyclohexane	118.0	118.0	160.2	168.8	168.8	160.2	—
1,4-cis Dihydroxy cyclohexane	126.4	163.7	163.7	126.4	163.7	163.7	—
1,4-trans Dihydroxy cyclohexane	124.5	161.0	161.0	124.5	161.0	161.0	—

Three 1,4-interactions in cis-decalin against nil in the trans isomer [18] probably constitute the main reason for diamagnetic chemical shifts in the former, the difference for C_9 and C_{10} extending to 8 ppm (see Table 3).

Table 3. C^{13} chemical shifts δ_{CS_2} in ppm of cis and trans decalin

	$C_{1,4,5,8}$	$C_{2,3,6,7}$	$C_{9,10}$
cis Decalin	163.4	168.5	156.1
trans Decalin	158.2	165.7	148.8

It appears that NMR spectra of C^{13} can provide valuable information about molecular conformation and can be used as an absolute method for the determination of some cis and trans isomers without recourse to model compounds. The influence of other substituent groups is slight and predictable. Quantitative determination of isomer ratios is also possible.

Experimental

Dimethyl cyclohexanes were commercial products and happened to contain the particular cis and trans isomers in ratios that allowed for an easy assignment of spectral lines even without isomer separation. 1,2-dimethylcyclohexane (Fluka) and decalin (BDH) were also partly separated by column rectification. All mixtures of isomers were analysed by GLC,

using a Shandon FB-4 gas chromatograph and columns with Tween-80 on Chromosorb W. The retention volumes of hydrocarbons on Tween-80 are given by Eisen et al. [20]. 1,2-cis Cyclohexanediol was a commercial product (Schuchardt), but the trans isomer was synthesized by the action of performic acid on cyclohexene [21]. The commercial mixture of cis and trans isomers of 1,4-cyclohexanediol (Schuchardt) was separated, through the use of different solubilities in cold acetone [22]. Elaidic acid was prepared by isomerisation of oleic acid with selenium [23].

REFERENCES

1. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., **67**, 2754 (1963).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen, O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
4. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
5. Purcell J. M., Morris S. G., Susi H., Anal. Chem., **38**, 588 (1966).
6. Пехк Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 291 (1968).
7. Vasckai R., J. Polymer Sci., **A1**, 2788 (1963).
8. Brownstein S., Miller R., J. Org. Chem., **24**, 1886 (1959).
9. Trager W. F., Nist B. J., Huitric A. C., Tetrahedron Lett., 267 (1965).
10. Lemieux R. U., Lown J. W., Can. J. Chem., **42**, 893 (1964).
11. Musher J. J., Spectrochim. Acta, **16**, 835 (1960).
12. Самитов Ю. Ю., Некоторые вопросы органической химии, Изд. Казанского ун-та, 1965, с. 182.
13. Clarke R. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 965 (1961).
14. Monitz W. B., Dixon J. A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1671 (1961).
15. Muller N., Tosch W. C., J. Chem. Phys., **37**, 1167 (1962).
16. Stehling F. C., Bartz K. W., Anal. Chem., **38**, 1467 (1966).
17. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977, 2984 (1964).
18. Eliel E. L., Stereochemistry of carbon compounds, McGraw-Hill, 1962.
19. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
- Изв. АН ЭССР, Физ.-матем. **16**, № 3, 345 (1967).
20. Эйзен Ю., Киррет О., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 1, 22 (1964).
21. Синтезы органических препаратов, ред. А. Ф. Платэ, сб. 4, ИЛ, 1953, с. 559.
22. Palfray L., Rothstein L., Compt. Rend., **186**, 873 (1928).
23. Biochemical Preparations, ed. E. Snell, **3**, 118 (1953).

Note added in proof: D. K. Dalling and D. M. Grant [J. Am. Chem. Soc., **89**, 6612 (1967)] have recently published carbon shieldings for methylcyclohexanes.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Cybernetics

Received
April 9, 1968

Т. ПЕХК, Э. ЛИППМАА

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

T. PEHK, E. LIPPMÄA. SÜSINIĞ-13 KEEMILISED NIHKED ALITSÜKLILISTES ÜHENDITES

T. PEHK, E. LIPPMÄA. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF ALICYCLIC COMPOUNDS

Бурке и Лаутербур [1] измеряли химические сдвиги C^{13} во всех циклоалканах до циклогептадекана; в работах [3, 4] изучены некоторые насыщенные гетероциклические соединения. Исследованию сложных спектров монорезонанса C^{13} замещенных и ненасыщенных соединений, состоящих из многих перекрывающихся мультиплетов, посвящено сравнительно мало работ. Данные о химических сдвигах неопределенных углеродных атомов в некоторых циклоалканах приведены в [2, 5-7]; сдвиги карбонильных групп моноциклических насыщенных кетонов изучались в работах [8, 15]. Насыщенные углеродные атомы в этих исследованиях не рассматривались.

Единственным методом получения от сложных соединений спектров C^{13} , пригодных для интерпретации, является двойной резонанс. Регистрация спектров двойного резонанса на обычных спектрометрах, исполняющих развертку поля, — очень трудоемкий процесс [24]. Применение развертки измерительной частоты [2] позволяет полностью развязать все протоны метиленовых групп лишь однократной (или максимально двукратной) перестройкой возмущающей частоты во время съемки спектра. Спектры C^{13} исследованных соединений были сняты на частоте 15,1 Мгц с помощью ЯМДР-спектрометра, описанного ранее [2]. Почти исключительно применялись спектры абсорбции; разрешение и точность измерения химического сдвига от внешнего стандарта сероуглерода δ_{CS_2} порядка 0,4 м. д. Результаты измерений приведены в таблице.

Нами было показано [16], что химические сдвиги α -углеродных атомов, соседних с двойной связью, сильно зависят от геометрической изомерии. В *цис*-изомерах *n*-алкенов наблюдаются диамагнитные и в *транс*-изомерах — парамагнитные сдвиги по сравнению с химическими сдвигами тех же атомов в соответствующем *n*-алкане. Химический сдвиг C^{13} α -метиленовых групп составляет 167,3 м. д. в *цис*-циклооктене и 157 (точнее 158,6) м. д. в *транс*-циклооктене [7], что тоже соответствует диамагнитному (*цис*) и парамагнитному (*транс*) сдвигу относительно циклооктана (165,6 м. д.; по данным [1] 165,9 м. д.).

В то время как в *n*-алканах влияние двойной связи не распространяется дальше α -метиленовой группы, в циклоалканах до C_8 включительно такое влияние распространяется на весь цикл, и разница между химическими сдвигами β - и γ -углеродных атомов превышает 3 м. д. В циклогептене и *цис*-циклооктене сдвиг α -углеродного атома больше других химических сдвигов, а в циклогексене и особенно в циклопентене положение обратное. Очень большой парамагнитный сдвиг углеродных атомов α -метиленовых групп (161,1 м. д.) по сравнению со сдвигом цик-

Химические сдвиги $\delta_{C_{13}}$ углерода-13 циклических соединений

Соединение	Сдвиги sp^3 -атомов цикла, м. д.				Сдвиги заместителя или sp^2 -атомов цикла, м. д.				
	α	β	γ	δ	α	α литер.	β	γ	δ
Циклопентен	161,1	170,5	—	—	63,0	63,4 ^[9]	—	—	—
Циклогексен	168,1	170,0	—	—	66,5	66,3 ^[9]	—	—	—
Циклогептен	165,2	164,1	160,7	—	60,4	61,8 ^[9]	—	—	—
цис-Циклооктен	167,3	166,3	163,2	—	63,0	64,4 ^[9]	—	—	—
Метилциклопентан	158,3	158,3	167,9	—	172,8	—	—	—	—
Метилциклогексан	159,6	157,3	166,3	166,3	169,9	—	—	—	—
Этилциклогексан	153,1	159,8	166,2	166,2	162,7	—	181,6	—	—
Бутилциклогексан	155,7	159,6	166,7	166,7	155,7	—	163,8	170,0	179,2
Дициклогексил	148,8	162,4	165,8	165,8	—	—	—	—	—
Фенилциклогексан	148,4	158,9	166,1	166,5	45,5	—	66,3	65,0	67,4
Циклогексанол	123,7*	157,8	168,8	167,5	—	—	—	—	—
транс-4-трет-Бутилцикло- гексанол	122,1**	156,6	166,6	160,5	144,7	—	164,7	—	—
2,3-Дигидропиран	127,8	170,2	173,7	—	48,8	—	93,2	—	—
Диметиленкетал цикло- гексана	84,6	157,6	168,9	167,8	128,6	—	—	—	—
Циклопентанон	155,7	170,2	—	—	—	—24,4 ^[8]	—	—	—
Циклогексанон	151,2	165,5	167,6	—	—	—16,2	—	—	—
Циклооктанон	151,1	165,1	167,1	167,1	—	—22,0	—	—	—
Нитроциклогексан	108,6	162,3	169,0	168,6	—	—	—	—	—
Пиперидин	145,5	165,7	167,7	—	—	—	—	—	—
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин	144,0	154,5	174,8	—	—	—	—	—	—

* 122,8 [14].

** 121,5 [14].

лопентана (167,2 м. д.) [1], так же как и все другие необычные сдвиги, может быть обусловлен влиянием двойной связи на конформацию молекулы, хотя некоторая делокализация электронов в этих сравнительно малых циклах тоже не может быть исключена.

Обычно считают, что циклогексен имеет полукресловидную конформацию [9] и угол у непредельных атомов составляет 124° [10]. Барлетт и Райс [11] оценили величину этого угла в циклопентене в 112° , исходя из плоской конформации. Однако известно, что β -углеродный атом циклопентена не находится в плоскости остальных атомов цикла. В работе [12] методами микроволновой спектроскопии найдено, что двугранный угол между плоскостями sp^2 , α - и α , β -атомов составляет $22^\circ 16'$; при использовании других данных этой работы угол у sp^2 -гибридизованного атома составит $111^\circ 30'$ — величину, очень близкую к полученной с плоской моделью. Последняя величина указывает на значительное напряжение в молекуле циклопентена. Между химическими сдвигами H^1 и C^{13} в циклических соединениях нет заметной корреляции. В отличие от углеродных сдвигов, относительный химический сдвиг протонов α -метиленовой группы всегда парамагнитен [9]. Селективная развязка этих протонов позволила однозначно определить химические сдвиги α -углеродных атомов. Сдвиги β - и γ -углеродных атомов циклооктена отнесены по аналогии с соответствующими сдвигами циклогептена, в спектре которого интенсивности этих двух спектральных линий различны. В то время как химические сдвиги непредельных протонов циклопентена и циклогексена почти равны [9], сдвиги α -углеродного атома боковой цепи напряженных 1-алкилциклопентенов всегда диамагнитны [13] по сравнению со сдвигами подобных атомов в 1-алкилциклогексенах.

Если считать, что химические сдвиги C^{13} метиленовых групп цикла определяются в основном конформацией молекул, и учитывать, что сдвиги C^{13} намного более чувствительны к конформации, чем сдвиги H^1 , то станет понятным влияние введения двойной связи на химические сдвиги удаленных углеродных атомов цикла.

Исследование алкилпроизводных циклогексана и циклопентана показало, что влияние насыщенного заместителя не распространяется дальше замещенного атома и его непосредственных соседей.

В спектрах двойного резонанса C^{13} циклогексанола, его трет-бутилового производного и нитроциклогексана легко определяются все химические сдвиги. Сдвиги циклогексанола, приведенные в [17], завышены на 1 м. д. в результате применения вторичного стандарта — бензола.

Сравнение спектров нитроциклогексана и циклогексанолов со спектром циклогексана показывает, что сдвиги C^{13} цикла определяются не только индуктивными, но и конформационными эффектами или даже сверхсопряжением. Для циклогексанола величина $-\Delta G^\circ$ оценена в $0,25 \div 1,25$ ккал/моль [18], что соответствует преимущественной экваториальной ориентации гидроксильной группы при $25^\circ C$ от 60 до 90%; соответствующая цифра для нитроциклогексана от 85 до 100% [19, 20]. Несмотря на отсутствие прямого 1,4-взаимодействия, в этих молекулах все же появляется чередование химических сдвигов.

В отличие от протонного спектра [21], в спектре C^{13} 2,3-дигидропирани удаётся различать и относить все химические сдвиги, используя для этого аналогию со сдвигами тетрагидропирани [3] и циклогексана.

Протонный спектр пиперидина был исследован в работе [22], где не удалось установить разницы между сдвигами β - и γ -протонов. Разница между химическими сдвигами соответствующих углеродных атомов 2 м. д. В спектре 2,2,6,6-тетраметилпиперидина неожиданным является очень слабое влияние двух метильных групп на химический сдвиг α -углеродных атомов и их большое влияние на β - и γ -углеродные атомы.

Полученные нами сдвиги карбонильных углеродных атомов циклических кетонов прекрасно совпадают с данными работ [8, 15]. В отличие от замещенных полярными заместителями алифатических соединений и циклоалканов, химические сдвиги α -, β -, γ - и δ -углеродных атомов увеличиваются монотонно с расстоянием от карбонильной группы. Это может быть вызвано нарушением 1,4-взаимодействия, но тогда остается непонятным, почему этот эффект сохранялся в циклогексаноле. В циклических кетонах, так же как и в циклоалкенах, нет параллелизма между химическими сдвигами C^{13} и H^1 . В протонном спектре циклопентанона сдвиги α - и β -протонов практически равны [9], но сдвиги углеродных атомов различаются на 15 м. д.

Интересно отметить, что химические сдвиги карбонильного углерода циклических кетонов коррелируются с объемами удерживания тех же кетонов на полярной жидкой фазе в газовой хроматографии [23].

В диметиленкатале циклогексанона сдвиги углерода указывают на существование взаимодействий, свойственных циклогексанолу и нитроциклогексану.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burke J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., **86**, 1870 (1964).
2. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
3. Maciel G. E., Savitsky G. N., J. Phys. Chem., **69**, 3925 (1965).
4. Nash C. P., Maciel G. E., J. Phys. Chem., **68**, 832 (1964).
5. Spiesscke H., Schneider W. G., Tetrahedron Lett., 468 (1961).
6. Savitsky G. B., Namikawa K., J. Phys. Chem., **68**, 1956 (1964).
7. Липпмаа Э. Т., Соколов В. И., Оливсон А. И., Паст И. О., Реутов О. А., Докл. АН ССР, **173**, 358 (1967).
8. Stothers J. B., Lauterbur P. C., Can. J. Chem., **42**, 1563 (1964).
9. Wiberg K. B., Nist B. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1226 (1961).
10. Bucourt R., Hainant D., Bull. Soc. Chim. France, 1366 (1965).
11. Bartlett P. D., Rice M. R., J. Org. Chem., **28**, 3351 (1963).

12. Rathjens G. W., J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
13. Пехк Т., Ранг С., Эйзен О., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 296 (1968).
14. Buchanan G. W., Ross D. A., Stothers J. B., J. Am. Chem. Soc., **88**, 4301 (1966).
15. Marr D. H., Stothers J. B., Can. J. Chem., **45**, 225 (1967).
16. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
17. Реутов О. А., Шаткина Н. С., Липпмаа Э. Т., Пехк Т. И., Изв. АН СССР, ОХН (1968) (в печати).
18. Eliel E. L., Angew. Chem., **77**, 784 (1965).
19. Hofman W., Stefaniak L., Urbanski T., Witkowski M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 554 (1964).
20. Feltkamp H., Franklin N. C., J. Am. Chem. Soc., **87**, 1616 (1965).
21. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shooley J. N., NMR Spectra Catalog, Varian Associates, 1962.
22. Weitkamp H., Korte F., Chem. Ber., **95**, 2896 (1962).
23. Ledaal T., Tetrahedron Lett., 4397 (1967).
24. Paul E. G., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2977 (1964).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

С. РАНГ, Э. ЛИППМАА, Т. ПЕХК, О. ЭЙЗЕН

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 *n*-ДОДЕЦЕНОВ И *n*-ДОДЕЦИНОВ

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED *n*-DODETSEENIDES JA *n*-DODETSÜUNIDES

S. RANG, E. LIPPMAA, T. PEHK, O. EISEN. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF *n*-DODECENES AND *n*-DODECYNES

При исследовании спектров ядерного магнитного резонанса C^{13} непредельных соединений [1, 2] нами были замечены некоторые закономерности, общие для всех исследованных нормальных алкенов и алкинов. Выяснилось, что влияние тройной или двойной связи не распространяется дальше соседнего насыщенного углеродного атома. При этом магнитная анизотропия тройной связи приводит к диамагнитному сдвигу этих соседних атомов, а характер влияния двойной связи зависит от геометрической изомерии молекулы. Разница химических сдвигов обоих непредельных углеродных атомов кратной связи является весьма характерной и может быть использована для определения положения этой связи в нормальной цепи. Однако изученные ранее соединения (октены и октины) не позволяли определять положение, при котором химические сдвиги соседних непредельных атомов еще различимы. Для дальнейшего изучения влияния двойной и тройной связи на длинную насыщенную цепь были исследованы химические сдвиги C^{13} *n*-додеценов и *n*-додецинов.

Спектры абсорбции C^{13} были сняты на спектрометре [3] при 15,1 Мгц со скоростью развертки 15 гц/сек. Благодаря применению двойного резонанса с очень сильным возмущающим полем и развертки измерительной частоты, для полной развязки всех протонов молекулы требовалось лишь 1—3-кратная перестройка возмущающей частоты во время регистрации спектра. Несмотря на применение невращающихся ампул диаметром 15 мм, было достигнуто достаточное разрешение (около 0,4 м. д.).

Все измеренные химические сдвиги C^{13} додецен, додецинов и *n*-додекана (для сравнения) приведены в таблице.

Химические сдвиги углерода-13 додецен и додецинов

Соединение	Химические сдвиги углеродных атомов $\delta_{C^{13}}$, м. д.											
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
Додекан	178,9	170,4	160,9	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	160,9	170,4	178,9
Додецен-1	78,9	54,7	159,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,2	163,6	160,9	170,1	178,8
<i>цис</i> -Додецен-2	181,4	70,4	63,1	166,5	163,8	163,8	163,8	163,8	163,8	161,4	170,8	179,5
<i>транс</i> -Додецен-2	174,9	68,5	61,1	160,0	162,7	162,7	162,7	162,7	162,7	160,0	169,9	178,7
<i>цис</i> -Додецен-3	179,3	172,6	(61,6	64,0)	166,3	163,8	163,8	163,8	163,8	161,2	170,4	179,3
<i>цис</i> -Додецен-4	179,1	170,2	163,0	62,9	62,9	165,1	163,0	163,0	163,0	160,7	170,2	179,1
<i>транс</i> -Додецен-4	178,9	169,7	157,6	62,6	62,6	160,2	163,2	163,2	163,2	160,2	169,7	178,9
<i>цис</i> -Додецен-5	179,3	170,6	160,9	166,2	63,6	63,6	166,2	163,4	163,4	160,9	170,6	179,3
<i>транс</i> -Додецен-5	178,9	170,2	160,5	160,5	62,6	62,6	160,5	163,2	163,2	160,5	170,2	178,9
<i>цис</i> -Додецен-6	179,4	170,3	161,6	163,3	165,7	63,7	63,7	165,7	163,3	161,6	170,3	179,4
<i>транс</i> -Додецен-6	179,4	170,4	161,2	163,7	160,0	63,2	63,2	160,0	163,7	161,2	170,4	179,4
Додецин-1	124,9	109,0	174,4	163,5	163,5	163,5	163,5	163,5	163,5	160,9	170,2	178,9
Додецин-2	190,0	118,4	114,6	172,2	164,1	164,1	164,1	164,1	164,1	161,0	170,0	179,1
Додецин-3	178,6	180,3	(112,0	113,8)	174,0	163,4	163,4	163,4	163,4	160,9	170,1	178,6
Додецин-4	179,5	170,5	172,6	113,7	113,7	174,6	164,1	164,1	164,1	161,1	170,5	179,5
Додецин-5	179,4	171,1	161,6	174,6	113,7	113,7	174,6	164,0	164,0	161,6	171,1	179,4
Додецин-6	178,8	170,4	161,6	163,8	174,4	113,2	113,2	174,4	163,8	161,6	170,4	178,8

Весьма регулярные зависимости химических сдвигов от длины цепи позволили однозначно отнести почти все сдвиги. Единственную трудность представляет отнесение сдвигов непредельных углеродных атомов в 3-изомерах, разница химических сдвигов которых составляет 2,6 м. д. (*цис*-додецен-3) и 1,8 м. д. (додецин-3). Если учесть, что химические сдвиги sp^2 - и sp -гибридизованных углеродных атомов в общем случае проявляют симбатность со сдвигами насыщенных углеродных атомов соответствующего алкана и 1,4-взаимодействие [4, 5] влияет на химические сдвиги C^{13} даже при участии двойных связей и гетероатомов, то предлагаемое новое отнесение этих спектральных линий (см. таблицу) может быть более достоверным, чем опубликованное ранее [2].

Отмеченные в работах [1, 2] закономерности подтверждаются полученными новыми данными. Разница химических сдвигов α -углеродных атомов в *цис*- и *транс*-изомерах попадает в пределы $5,7 \pm 1$ м. д. [2], причем во всех случаях в *цис*-изомерах наблюдается диамагнитный сдвиг относительно тех же α -атомов *транс*-изомера. Разница в сдвигах sp^2 -гибридизованных углеродных атомов составляет 24,2 м. д. в додецене-1, 7,3 м. д. в додецене-2 и 2,4 м. д. в додецене-3, что согласуется с данными для октенов. В 4-изомерах эта разница, если она вообще имеется, не превышает 0,3 м. д. Разница химических сдвигов sp -гибридизованных углеродных атомов в 1-додецине 15,9 м. д., в 2-додецине 3,8 м. д. и в 3-додецине 1,8 м. д. Во всех алкинах наблюдается большой диамагнитный сдвиг резонанса α -углеродных атомов, в среднем на 11 м. д.

Все исследованные додецены и додецины были получены и очищены стандартными методами, описанными ранее [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 346 (1967).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
4. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
5. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **17**, № 3, 287 (1968).

Институт химии и
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA, 1968, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 3

Т. ПЕХК, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, Э. ЛИППМАА

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ УГЛЕРОДА-13 ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ И ЦИКЛОПЕНТЕНОВ

*T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMAA. SÜSINIK-13 KEEMILISED NIHKED ASENDATUD
TSÜKLOHEKSEENIDES JA TSÜKLOPENTEENIDES*

*T. PEHK, S. RANG, O. EISEN, E. LIPPMAA. CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF SUBSTITUTED
CYCLOHEXENES AND CYCLOPENTENES*

Исследование протонных спектров замещенных циклогексенов показало [1], что определение всех химических сдвигов H^1 совершенно невозможно в связи с чрезмерной сложностью этих спектров. В отличие от протонных спектров, в спектрах ЯМДР C^{13} можно различать сигналы от всех углеродных атомов, однако отнесение этих линий связано с некоторыми трудностями. В алкенах [2, 4], алкинах [3, 4] и *n*-алкильных производных [5] отнесение линий облегчается благодаря быстрому затуханию влияния заместителя на насыщенную цепь и постоянству стереических эффектов. Для того чтобы выяснить, распространяются ли закономерности, установленные в отмеченных выше работах, на циклические системы, были сняты спектры абсорбции C^{13} алкилзамещенных циклогексенов и циклопентенов с применением полной развязки протонов и развертки частоты [6]. Измеренные химические сдвиги (средние из шести измерений) приведены в таблице.

Для отнесения всех этих химических сдвигов была использована аналогия со сдвигами C^{13} циклопентена, циклогексена, фенил- и циклогексилциклогексана и нескольких алкилзамещенных циклогексанов, исследованных нами в работе [7].

1-Алкилциклогексены. Так как в алкилциклогексанах заметное влияние алкильных групп распространяется только на замещенный атом и его непосредственных соседей, то можно считать, что химические сдвиги

Химические сдвиги углерода-13 δ_{CS_2} (м. д.) некоторых циклогексенов и циклопентенов

Вещество	Циклоалкеновое кольцо						Алкильный радикал			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1-Метилциклогексен-1	59,4	71,4	167,0	169,3	169,3	162,2	169,9	—	—	—
1-Этилциклогексен-1	53,9	73,4	167,3	169,5	169,5	164,2	161,8	180,5	—	—
1- <i>n</i> -Пропилциклогексен-1	56,3	72,7	168,3	170,3	170,3	165,0	153,1	172,3	179,7	—
1- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	56,1	72,9	168,1	170,4	170,4	165,1	155,5	163,1	170,4	179,2
3-Метилциклогексен-1	67,1	59,7	161,1	162,8	171,3	167,6	171,3	—	—	—
3-Этилциклогексен-1	67,5	62,3	157,1	164,8	172,3	168,5	164,8	182,6	—	—
3- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	66,3	60,5	156,0	163,1	170,6	167,0	156,7	163,1	169,5	178,5
4-Метилциклогексен-1	66,6	66,6	158,8	164,1	161,5	167,7	170,7	—	—	—
4-Этилциклогексен-1	67,1	67,1	162,0	157,9	164,7	168,4	164,2	182,2	—	—
4- <i>n</i> -Пропилциклогексен-1	66,4	66,4	160,8	159,4	163,8	167,8	153,7	172,8	178,8	—
4- <i>n</i> -Бутилциклогексен-1	66,4	66,6	161,2	159,4	163,9	167,9	156,4	163,9	169,9	179,0
1-Этилциклопентен-1	47,4	71,2	161,1	169,4	158,4	—	169,4	181,2	—	—
1- <i>n</i> -Пропилциклопентен-1	49,7	70,4	161,4	170,2	158,7	—	160,4	172,5	179,9	—
1- <i>n</i> -Бутилциклопентен-1	48,7	70,0	160,7	170,2	158,1	—	162,7	162,7	170,6	179,3
								Бензольное или циклогексановое кольцо		
1-Фенилциклогексен-1	57,5	69,5	167,9	171,8	170,8	166,8	51,5	69,5	66,1	68,0
1-Бензилциклогексен-1*	56,3	70,4	168,1	170,6	170,6	165,3	53,6	65,5	64,7	67,8
1-Циклогексилциклогексен-1	51,4	74,8	168,1	170,2	170,2	166,6	147,5	161,6	166,3	166,3
3-Фенилциклогексен-1	66,3	63,6	152,2	161,0	172,5	168,9	47,8	66,3	66,3	68,3
3-Бензилциклогексен-1**	67,9	62,2	156,3	164,3	172,0	168,3	53,1	65,6	65,6	(64,9)
3-Циклогексилциклогексен-1	66,8	62,9	152,6	167,5	171,0	167,5	150,6	163,2	166,5	166,5

* Сдвиг метилена бензила 148,6 м. д.

** Сдвиг метилена бензила 150,7 м. д.

углеродных атомов цикла в положениях 3, 4 и 5 должны приблизительно соответствовать сдвигам α - и β -углеродных атомов циклогексена. Это позволяет отнести сдвиги всех углеродных атомов в отмеченных выше положениях.

Отнесение других спектральных линий в 1-метилциклогексене не представляет трудностей. В этиловых, *n*-пропиловых и *n*-бутиловых производных циклогексана и бензола наблюдается заметный диамагнитный сдвиг углерода цикла в положениях 2 и 6 и в β -положении боковой цепи, по-видимому в результате 1,4-взаимодействия между этими атомами [5, 7]. Такой же эффект имеется в 1-алкилциклогексенах, где диамагнитный сдвиг наблюдается даже на sp^2 -гибридизованных углеродных атомах в положении 2. С учетом этого эффекта удается отнести все остальные линии в спектрах 1-алкилциклогексенов. Несколько необычным является довольно большой диамагнитный сдвиг (около 6 м. д. от сдвига в циклогексене [7]) непредельного углеродного атома в положении 2, в то время как относительный сдвиг насыщенного углеродного атома в положении 6 является парамагнитным.

3-Алкилциклогексены. Все химические сдвиги в этих несимметричных соединениях должны в общем случае быть различными, а атомы в положениях 1, 5 и 6 должны иметь сдвиги, близкие к химическим сдвигам соответствующих атомов в циклогексене. Эксперимент подтверждает это предположение. В 3-замещенных производных, в отличие от 1-замещенных, наблюдается нормальный для алкильных производных парамагнитный сдвиг в положениях цикла 2 и 4. Из-за малой разницы сдвигов, отнесение некоторых линий 3-*n*-бутилциклогексена неоднозначное (C-3 цикла и C-1 боковой цепи, C-5 цикла и C-3 боковой цепи со сдвигами 156,0 и 156,7 м. д., 170,6 и 169,5 м. д. соответственно).

4-Алкилциклогексены. Химическим сдвигам циклогексена в данном случае соответствуют сдвиги ненасыщенных углеродных атомов и атома в положении 6. Сдвиги атомов боковой цепи весьма близки к сдвигам

соответствующих атомов в боковой цепи замещенных циклогексанов, лишь в положении 1' наблюдается относительный диамагнитный сдвиг на 1 м. д. Отнесение сдвигов С-3 и С-5 обосновано более диамагнитным сдвигом β -углеродного атома циклогексена. Сдвиги атома в положении 5 в цикле и α -углеродного атома этильной группы в 4-этилциклогексене не могут быть отнесены однозначно.

1-Алкилциклопентены. Необычные сдвиги насыщенных углеродных атомов циклопентенового кольца [7] сохраняются почти неизменными в положениях 3 и 4. Химический сдвиг sp^2 -гибридизованного углеродного атома в положении 2 диамагнитен, так же как и в 1-алкилциклогексенах. На α -углеродных атомах боковой цепи наблюдается большой диамагнитный сдвиг (около 7 м. д.) по сравнению с соответствующими сдвигами в 1-алкилциклогексенах, возможно в результате искажения нормальных валентных углов замещенного углеродного атома.

Производные циклогексена с циклическими заместителями. В 1-фенилциклогексене и в 3-фенилциклогексене наблюдается влияние бензольного кольца соответственно на положения 4 и 6 циклогексенового кольца. Такой же эффект был замечен в фенилциклогексане [7], но он отсутствует в 1-бензил- и 1-циклогексилциклогексене. В 1-замещенных бензил- и фенилциклогексенах циклогексеновое кольцо влияет на химические сдвиги углеродных атомов ароматического кольца подобно обычному влиянию алкильных заместителей [10], т. е. появляется маленький относительный диамагнитный сдвиг в *орто*- и *пара*-положениях, причем в 1-фенилциклогексене этот эффект больше, чем в фенилциклогексене.

В 1-замещенных циклогексенах наблюдается парамагнитный сдвиг в положении 6 и диамагнитный сдвиг в положении 2 циклогексенового кольца, а в 3-замещенных производных — парамагнитный сдвиг С-2,4 атомов. Циклогексеновое кольцо не влияет на химические сдвиги атомов в положениях 3, 4 и 5 циклогексанового кольца.

Замеченные эффекты могут быть связаны с конформационными факторами. Изучение реакционной способности алкилциклогексенов позволило Рикборну и Лоу [8] заключить, что внутримолекулярные влияния в этих соединениях носят в основном стерический характер. Показано также [9], что в положении 3 циклогексенового кольца преимущественной является аксиальная ориентация заместителя, а в положении 4 обе ориентации равновероятны.

В спектрах замещенных циклогексенов и циклопентенов проявляются многие закономерности, имеющие аналитическое значение и являющиеся вкладом в изучение электронной структуры и конформации ненасыщенных циклов.

1-Алкилциклогексены и 1-алкилциклопентены были изготовлены из циклогексанона и циклопентанона с помощью реакции Гриньяра и затем дегидроксилированы на CuSO_4 или Al_2O_3 ; 3-алкилциклогексены изготовлены из циклогексена селективным бромированием бромсукцинимидом в положении 3 и алкилированием реактивом Гриньяра, а 4-алкилциклогексены — из *n*-алкилфенолов гидроенизацией и термическим разложением на Al_2O_3 ацетилованных 4-алкилциклогексанолов [11, 12]. Все эти углеводороды были очищены методом препаративной газовой хроматографии на полиэтиленгликоле 4000 и твине 80 [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Э., Ранг С., Эйзен О., Пускар Ю., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 4, 615 (1966).
2. Lippmaa E., Rang S., Eisen O., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 4, 351 (1967).
3. Rang S., Pehk T., Lippmaa E., Eisen O., Изв. АН ЭССР, Хим. геол., **16**, № 4, 346 (1967).
4. Ранг С., Липпмаа Э., Пехк Т., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 294 (1968).
5. Lippmaa E., Pehk T., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 287 (1968).
6. Lippmaa E., Pehk T., Past J., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **16**, № 3, 345 (1967).
7. Пехк Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 291 (1968).
8. Rickborn B., Low S. J., J. Org. Chem., **30**, 2212 (1965).
9. Sakashita K., CA **52**, 10721c (1958); CA **53**, 6762h (1959); CA **54**, 2008h, 12015b (1960).
10. Pehk T., Lippmaa E., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 210 (1968).
11. Эйзен Ю., Ранг С., Каск В., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **16**, № 2, 101 (1967).
12. Gil-Av E., Herling J., Shabtai J., J. Chrom., **1**, 508 (1958).

Институт химии и
Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/IV 1968

К. УТСАЛ

О ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ СРЕДНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЭСТОНИИ

K. UTSAL. KESKDEVONI SAVIMINERAALIDEST EESTIS

K. UTSAL. ABOUT THE MIDDLE DEVONIAN CLAY MINERALS OF ESTONIA

До последнего времени глинистые минералы среднедевонских отложений детально не исследовались. Автором изучены рентгеновским методом глинистые минералы кернов 13 буровых скважин и ряда обнажений (см. рис. 1). Разрезы буровых скважин частично или полностью захватывают среднедевонские отложения Эстонии. На основании полу-

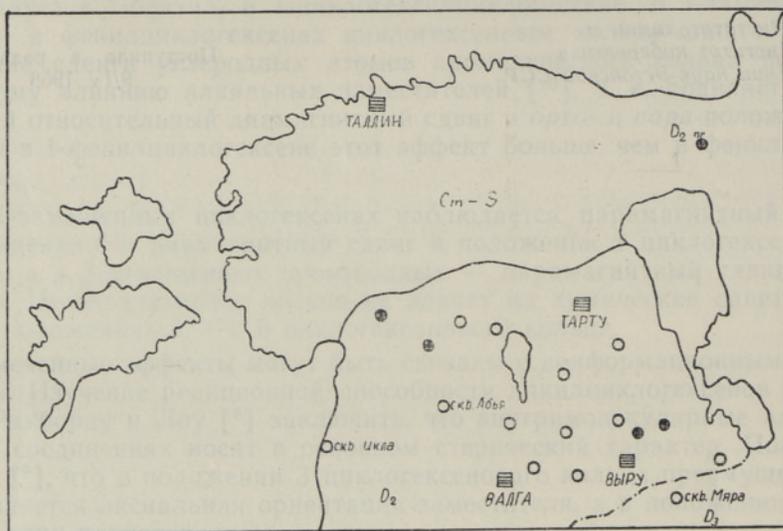


Рис. 1. Схема выхода среднедевонских отложений Эстонии:
Черные кружки — обнажения, белые — буровые скважины, где отобраны
пробы для анализа; пунктир — южная граница среднедевонских отложений,
силовная линия — северная граница девонских отложений.

ченных данных (более 1500 образцов) приводится общая характеристика глинистых минералов по отдельным горизонтам или слоям (см. рис. 2).

Среднедевонские отложения Эстонии расчленяются на следующие горизонты (снизу вверх): пярнуский (D_2 pr), наровский (D_2 nr) и тартуский с буртниежскими ($D_{2\ tr}$ br) и арукюласкими ($D_{2\ tr}$ ar) слоями.

Пярнуский горизонт представлен главным образом пестроцветными песчаниками; реже здесь присутствуют мергели, доломиты и глины. Мощность его доходит до 90 м. Доминирующим глинистым минералом в пярнуском горизонте является диоктаэдрическая гидрослюда. В качестве примеси в этом горизонте присутствуют хлорит и каолинит.

Нижняя часть наровского горизонта состоит из серых мергелей и доломитов с прослоями глин и песчаников; в основании залегает брекчия из обломков карбонатных пород. В доломитовых мергелях присутствуют впервые установленные в Эстонии неупорядоченные и упорядоченные смешанно-слойные глинистые минералы типа монтмориллонита-хлорита.

В юго-восточной части Эстонии в пределах этого горизонта смешанно-слойные образования менее развиты (скв. Мира). В большем количестве они встречаются в западных районах (скв. Икла и Абья). В разрезах этих скважин можно проследить последовательную смену (снизу вверх) следующих глинистых минералов: хлорит → неупорядоченный монтмориллонит-хлорит → упорядоченный монтмориллонит-хлорит → неупорядоченный монтмориллонит-хлорит → хлорит.

В верхней части наровского горизонта обычно присутствует только гидрослюда с примесью хлорита и каолинита. Исключением является скв. Икла, где смешанно-слойные образования имеют два максимума развития в верхней и нижней частях горизонта.

В верхах горизонта преобладают буровато-красные косо-слоистые алевриты. Мощность наровского горизонта достигает 86 м.

Арукюлаские слон тартуского горизонта представлены в основном крас-

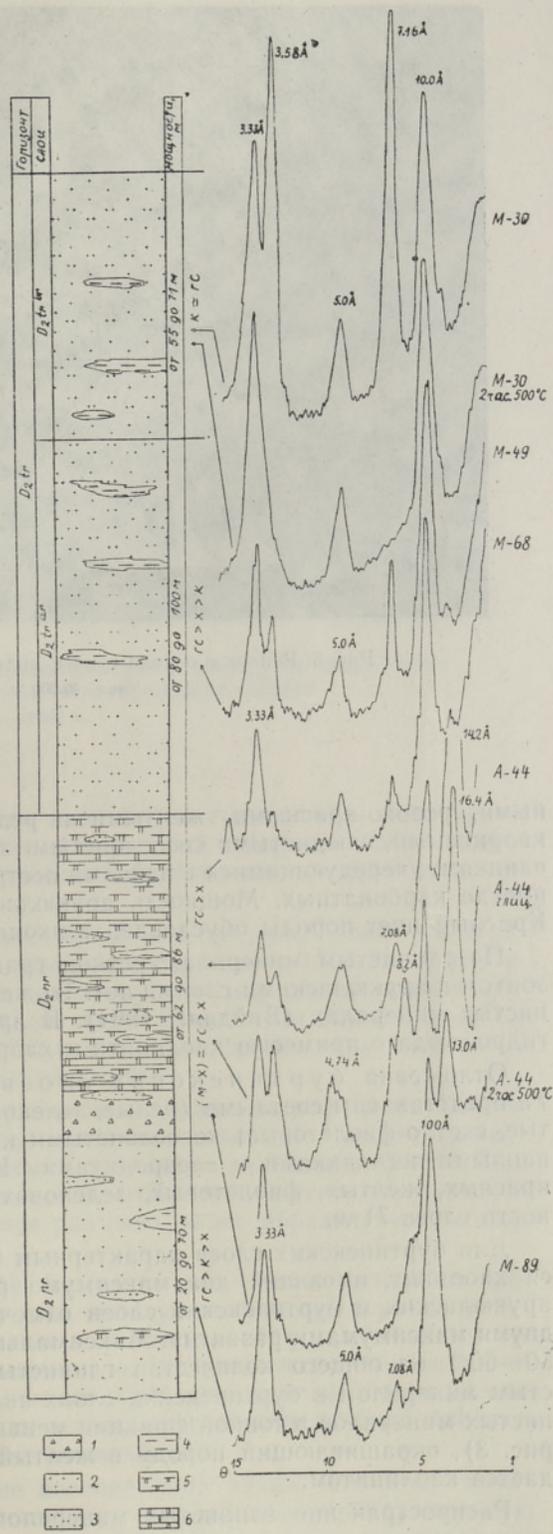


Рис. 2. Сводный разрез среднедевонских отложений Эстонии с характерными дифрактограммами глинистых минералов:

1 — брекчия; 2 — песчаник; 3 — алеврит; 4 — глина; 5 — доломитовый мергель; 6 — доломит.



Рис. 3. Реплик с оскола глины; видны звездочки гетита.
Увел. 30 000 \times .

ными, розово-красными, желтыми и редко белыми мелкозернистыми кварцевыми, слюдястыми косослоистыми слабо сцементированными песчаниками, чередующимися с пачками пестрых адевритов и красных глин, иногда карбонатных. Мощность арукюласких слоев доходит до 100 м. Красный цвет породы обусловлен тонкодисперсным гематитом.

По глинистым минералам резкой границы между наровским горизонтом и арукюласкими слоями нет. То же самое можно сказать о неглинистых минералах (Вийдинг, 1964). В арукюласких слоях доминирует гидрослюда с примесью каолинита и хлорита.

Отложения буртниеких слоев тартуского горизонта представлены светлыми (белые, зеленовато-желтовато-серые, розоватые, светло-фиолетовые) косослоистыми кварцевыми слабо сцементированными песчаниками и алевролитами. Нередки прослойки и линзы красных, желтых, фиолетовых, зеленовато-серых и серых глин. Мощность слоев 71 м.

Для буртниеких слоев характерным глинистым минералом является каолинит, имеющий два максимума распространения. На границе арукюласких и буртниеких слоев отмечается появление каолинита с двумя максимумами развития. Максимальное содержание его составляет 50—60% от общего количества глинистых минералов. Другим глинистым минералом в буртниеких слоях является гидрослюда. Из неглинистых минералов в тонкой фракции меньше 1 μ присутствует гетит (см. рис. 3), окрашивающий породу в желтый цвет. Нередко он сопровождается каолинитом.

Распространение глинистых минералов в среднедевонских отложениях подчиняется определенной закономерности: в песчаных породах



Рис. 4. Реплик с поверхности ориентированного препарата; видны неправильные формы частиц монтмориллонит-хлорита.

Увел. 13 000 ×.

(буртнякские слои) встречаются каолинит и гидрослюда, в то время как карбонатные породы (наровский горизонт) содержат, кроме гидрослюды, еще хлорит и смешанно-слоистые образования типа монтмориллонита-хлорита.

Изученные гидрослюды разных горизонтов среднего девона мало отличаются друг от друга. Все они относятся к политипу 1Md. Электронно-микроскопические исследования показали, что гидрослюды имеют изометрическую форму с максимальным диаметром частиц около 0,3—0,5 μ . Такая форма частиц гидрослюд может в ряде случаев указывать на их аллотигенное происхождение (Ратеев, 1964).

Следует отметить, что размеры частиц каолинита всегда превышают размеры гидрослюды (от 1 до 2 μ) и поэтому дают более узкие площади рефлексов (001) на дифрактограммах ориентированных препаратов. Возможно, что каолинит среднедевонских отложений имеет аллотигенное происхождение, будучи продуктом размыва ранее образовавшейся каолиновой коры выветривания.

Смешанно-слоистые глинистые минералы типа монтмориллонита-хлорита в наровское время образовались в лагунных условиях, когда избыток Mg, по-видимому, воздействовал на гидрослюду и, возможно, на каолинит, которые могли переходить в монтмориллонит-хлоритовые минералы с различной упорядоченностью структуры, т. е. последние можно считать новообразованиями. Количество монтмориллонитовых слоев в структуре монтмориллонит-хлорит достигает 40%.

Электронно-микроскопические исследования таких глинистых минералов, проведенные автором, показали, что они имеют неправильную агрегатную форму (см. рис. 4).